

(C) WPI / DERWENT

AN - 1981-18125D [25]

PR - JP19790077527 19790621

TI - Recovery of platinum Gp. metals from copper electrolysis residues e - involves adding caustic alkali to soln., filtering, and adding organic reductant to filtrate

IW - RECOVER PLATINUM GROUP METAL COPPER ELECTROLYTIC RESIDUE ADD CAUSTIC

ALKALI SOLUTION FILTER ADD ORGANIC REDUCE FILTER

PA - (SUMM) SUMITOMO METAL MINING CO

PN - JP56003631 A 19810114 DW198111 000pp

- JP57049617B B 19821022 DW198246 000pp

IC - C02F1/70 ; C22B7/00 ; C22B11/04

AB - J56003631 Method for recovering platinum groups metals from a soln. of ammonia-including Pt gp. metal salt or complex cpd. of e.g. ammonium chloroplatinate or dichlorodiamine palladium complex salt, The soln. has added to it a caustic alkali in an amt. more than 1.5 time mol. ratio to the ammonia content. It is heated to above 60 deg.C, stirred the ammonia removed, the resulting precipitate sepd. and a reducing agent added to reduce and precipitate the Pt gp. metals.

- The solution is frequently obtained as treating waste liquid for electrolytic slime of blister copper. The precipitated hydroxide is filtered in routine manner. The filtrate has added to it hydrazine, sodium formate formaldehyde or other organic reducing agent in an amt. 3-4 times equivalent to the amt. of Pt group metals in the filtrate. The Pt group metals are reduced and precipitated the remaining concentration being less than 0.03 g/l.

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭56-3631

③ Int. Cl.³
C 22 B 11/04

識別記号

庁内整理番号
7128-4K

④ 公開 昭和56年(1981)1月14日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑤ 白金族金属の回収方法

⑥ 特 願 昭54-77527

⑦ 出 願 昭54(1979)6月21日

⑧ 発 明 者 田村弘行

新居浜市王子町3番地

⑨ 発 明 者 村上晴男

新居浜市宇高1610-3

⑩ 発 明 者 高橋光良

新居浜市沢津町2丁目3の50

⑪ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

⑫ 代 理 人 弁理士 海津保三 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

白金族金属の回収方法

2. 特許請求の範囲

白金族金属のアンモニアを含む塩または錯化合物の溶液から白金族金属を分離回収する方法であつて、前記溶液に、溶液中のアンモニアに対しモル比で1.5倍以上の苛性アルカリを添加し、該溶液を60℃以上に加熱、攪拌して脱アンモニアし、生成する沈殿を分離した後、還元剤を添加して溶液中の白金族金属を還元沈殿させることを特徴とする白金族金属の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化白金酸アンモニウム、ジクロルジアンミンパラジウム錯塩などのアンモニアを含む白金族金属の塩または錯化合物の溶液から白金族金属を有利に回収する方法に関する。

前記の白金族金属の塩または錯化合物を含む溶液は屢々、粗銅の電解スライムの処理廃液として得られる。銅鉱石に含まれる白金族金属は、銅

製練の際その大部分が金、銀と共に粗銅中に吸収され、これらは銅電解により陽極スライム中に濃縮される。陽極スライムより金、銀および白金族金属を分離回収する工程は一般に次のようにして行なわれる。

陽極スライムは分銀処理に供されて主として銀、金を含有する粗銀を得、これは電解によつて精製銀となる。粗銀中の白金族金属は銀電解液中に残り溶解せず、金と共に銀電解スライムとなる。この銀電解スライムを硝酸で処理すると、銀と共に大部分のパラジウムおよび一部の白金等が溶解して硝酸塩溶液となる。大部分の銀はこの硝酸塩溶液から硝酸銀結晶として回収される。溶液中になお残留する銀は塩化銀として分離し、母液に更に塩酸を加えて硝酸基を駆逐する。その蒸発乾固物中の白金およびパラジウムは希塩酸と温水で処理することによつて塩化物として抽出される。抽出液に塩化アンモニウムを加えて塩化白金酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$) を沈殿回収し、母液を更にアンモニア水と塩酸で処理するとジクロルジ

ンミンパラジウム錯塩 ($[\text{Pd}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$) が得られる。

一方、前記銀電解スライムの硝酸処理における不溶残渣は金を主成分とし、白金および一部のパラジウム、イリジウム等を含有する。この不溶残渣は溶解鑄造によつて粗金板とした後、電解して精製金を回収する。電解中粗金板中の白金、パラジウム等は金と共に溶出されるが陰極に析出することなく電解液中に残存する。しかし、これが蓄積されると金と共に陰極に析出するようになるので、電解液の処理が必要となる。これには、不純電解液に塩化アンモニウムを加えて塩化白金酸アンモニウムを沈殿回収し、母液に亜鉛粉末、ヒドラジン等の還元剤を加えて金およびパラジウムを還元析出させ、この析出物を硝酸で処理し、パラジウムを溶解して金と分離し、得られる硝酸パラジウム溶液をアンモニア水と塩酸で処理することによつてジクロロジアンミンパラジウム錯塩を沈殿回収する方法が用いられる。

上記の諸工程を含む粗鋼の電解スライム中の白

- 3 -

ア成分の量に対しモル比で1.5倍以上の苛性アルカリを添加し、該溶液を60℃以上の温度で加熱攪拌して脱アンモニアし、生成する沈殿を浮別した後、母液にヒドラジン、ギ酸ソーダ、亜鉛などの還元剤を添加して白金族金属を還元沈殿させることを特徴とする。

苛性アルカリの量が溶液中のアンモニア含量に対し、モル比で1.5倍以下であると脱アンモニアが不充分となつて本発明の望ましい効果は得られず、また3倍以上であると、白金族金属の水酸化物沈殿が増加するため白金族金属として還元析出する量が減少する。水酸化物の沈殿は乾燥して前記分銀工程に反覆循環することができ、回収能率上損失となる。結局、苛性アルカリの添加量は液中に存在するアンモニア量のモル比で1.5倍以上、好ましくは1.5ないし2.5倍量である。

苛性アルカリの添加は一度に行なつても、分割して行なつてもよい。処理すべき溶液が酸性の場合は一且中和し、中和熱放散の後に所定の苛性アルカリを添加する。

- 5 -

白金族金属は塩化白金酸アンモニウム、ジクロロジアンミンパラジウム錯塩などの形態のアンモニアを含む塩または錯化合物として最終的に回収される。したがつて、このような分離回収工程から得られる廃液中にはなお僅かながら白金、パラジウム、ロジウムがアンモニアを含む塩または錯化合物の形態で溶存している筈である。

このような廃液から白金族金属を更に回収する試みとして、廃液に亜鉛、ヒドラジンなどの還元剤を直接添加する方法があるが白金族金属の還元回収率は極めて低いものであつた。本発明者等は上記のような白金族金属のアンモニアを含む塩または錯化合物を含む廃液から白金族金属を有利に回収する方法を検討し、廃液中に含まれるアンモニア成分を苛性アルカリの存在において加温することにより遊離放出せしめ、しかる後に通常の還元剤を適用すると、白金、パラジウム、ロジウムなどの白金族金属が殆んど完全、かつ容易に還元析出させうることを見出し、本発明に到達した。

本発明によれば、処理すべき溶液中のアンモニ

- 4 -

液の加温はアンモニアの放散を助長するために行なりもので、温度は60℃以上が適當である。加温の際の攪拌、特に空気による攪拌は脱アンモニア処理が一層効果的である。脱アンモニアに要する時間は25ないし30時間程度であり、原液中に銅、ビスマスなどが存在すると、これらは殆んど水酸化物として沈殿する。

沈殿する水酸化物は常法によつて浮別し、母液にヒドラジン、ギ酸ソーダ、ホルムアルデヒドその他の有機還元剤を母液中の白金族金属量の3ないし4倍当量添加すると、白金族金属は殆んど全部還元析出し、残液中の白金、パラジウム、ロジウムの濃度はそれぞれ0.03 g/L以下となる。還元はアルミニウム、亜鉛、鉄などで処理しても同様の効果を得ることができる。

本発明の方法によつて回収された白金族金属の混合物は別途処理による分離精製工程の原料として有利に使用することができる。

次の実施例ならびに比較例によつて本発明を具体的に説明する。

- 6 -

実施例 1

白金 (Pt) 5.00 g/L、パラジウム (Pd) 0.95 g/L、ロジウム (Rh) 0.74 g/L、銅 (Cu) 1.64 g/L、ビスマス (Bi) 0.55 g/L、アンモニア (NH₃) 32 g/Lを含む銅の電解スライムの処理工程から得られた廃液 510 Lに、まず、48 重量%の NaOH 溶液 (比重 1.5) を 12 L 加えて、遊離の HCl を中和し、次に同じ 48 重量%の NaOH 溶液を 88 L 添加した。NaOH 溶液 88 L 中の NaOH 量は原料廃液中の NH₃ 総量に対してモル比で 1.65 倍に相当する。

NaOH 液を添加した廃液を約 65℃ で 25 ~ 30 時間攪拌しながら脱アンモニアした後、生成する沈殿物を分別する。沈殿物は乾燥重量で 1670 g で、母液は洗浄水を併せて 800 L に増加した。次いでこの母液に 60 重量%の抱水ヒドラジン (NH₂)₂ · H₂O 溶液 5 Kg を添加して、液中の金属を還元析出させた。沈殿した白金族金属量は乾燥重量で 3,150 g、母液は洗浄液を合して 920 L であつた。

実施例 2

Pt 4.02 g/L、Pd 0.70 g/L、Rh 0.57 g/L、

- 7 -

実施例 4

実施例 3 と同一組成の廃液 350 L を実施例 1 と同様に処理した。中和に要した 48 重量%の NaOH 溶液は 9 L、更に脱アンモニア工程の NaOH 溶液は存在アンモニアに対し、モル比で 253 倍量の 78 L であつた。脱アンモニア処理の沈殿物は 2,490 g、母液量は 460 L である。還元には (NH₂)₂ · H₂O 溶液 2.2 Kg を使い、還元後、得られる白金族金属混合物は 1,120 g、母液量は 490 L であつた。

比較例

実施例 1 と同一組成の廃液 500 L を用いて実施例 1 の処理を繰返すが、中和に要した 48 重量%の NaOH 溶液は 11 L、更に脱アンモニア工程で使した 48 重量% NaOH 溶液の量は 63 L で、これは存在するアンモニア量に対しモル比で 1.20 倍に相当する。脱アンモニア工程の沈殿物 1,300 g、母液量は 750 L である。還元には (NH₂)₂ · H₂O 溶液 4 Kg を使い、得られた還元沈殿金属混合物は 2,900 g、母液量は 870 L であつた。

以上の実施例ならびに比較例で得られたデータ

Cu 1.24 g/L、Bi 0.67 g/L、NH₃ 28 g/L を含む廃液 580 L を実施例 1 と同様に処理した。中和に要した 48 重量%の NaOH 溶液は 13 L で、更に脱アンモニアの為にモル比で 1.82 倍量に相当する 97 L を添加した。脱アンモニア処理の沈殿物は 1,800 g、母液量は 860 L である。還元には 60 重量%の (NH₂)₂ · H₂O 溶液 4 Kg を使い、還元沈殿された白金族金属混合物 2,724 g を得た。母液量は 900 L であつた。

実施例 3

Pt 1.74 g/L、Pd 3.60 g/L、Rh 1.28 g/L、Cu 1.73 g/L、Bi 0.50 g/L、NH₃ 27 g/L を含む廃液 320 L を実施例 1 と同様に処理した。中和に要した 48 重量%の NaOH 溶液は 8 L、更に脱アンモニアに要した NaOH 溶液はモル比で 2.13 倍に相当する 60 L であつた。脱アンモニア処理による沈殿物は 1,080 g、母液は 408 L である。還元には (NH₂)₂ · H₂O 溶液 3 Kg を使い、還元沈殿された白金族金属混合物は 1,834 g、母液は 432 L であつた。

- 8 -

および原料廃液、中和脱アンモニア工程の母液ならびに還元後の母液の分析結果から計算した原料廃液よりの白金族金属の最終回収率は別表の通りである。

回収率は次式により間接的に計算した。

$$\text{回収率} = \frac{(2) \text{液量} \times \text{濃度} - (3) \text{液量} \times \text{濃度}}{(2) \text{液量} \times \text{濃度}} \times 100$$

この表から、溶液中に存在するアンモニア量に対しモル比で 1.2 倍量の苛性アルカリを使用した比較例は脱アンモニアが不充分であつて還元後の廃液中の白金族金属残留量が多く、回収率が低いことを明らかにしている。

以上、本発明の実施を主として粗銅の電解スライムの処理廃液について説明したが、一般に微量の白金族金属のアンモニア含有塩または錯化合物を含む廃液などからの白金族金属の分離回収を簡単かつ効果的に実施できるので本発明は有価金属のすぐれた回収方法として評価されるものである。

表

例 番 号		(1) 原 廃 液 (g/L)	(2) 中和、脱アンモニア 処理の汚液 (g/L)	(3) 還 元 処 理 後 の 汚 液 (g/L)	回 収 率 (%)
1		(510 L)	(800 L)	(920 L)	
	Pt	5.00	2.60	0.03	98.7
	Pd	0.95	0.50	0.01	97.8
	Rh	0.74	0.46	0.03	92.4
	Cu	1.64	0.08	0.01	85.9
	Bi	0.55	0.06	< 0.01	81.3
2		(580 L)	(860 L)	(900 L)	
	Pt	4.02	2.12	0.02	99.0
	Pd	0.70	0.38	0.01	97.2
	Rh	0.57	0.37	0.01	97.2
	Cu	1.24	0.40	< 0.01	73.5
	Bi	0.67	< 0.01	< 0.01	66.7
3		(320 L)	(408 L)	(432 L)	
	Pt	1.74	1.10	0.03	97.1
	Pd	3.60	2.30	0.01	99.6
	Rh	1.28	0.96	0.01	99.0
	Cu	1.73	< 0.01	< 0.01	92.5
	Bi	0.50	< 0.01	< 0.01	92.5
4		(350 L)	(460 L)	(490 L)	
	Pt	1.74	0.87	0.02	97.5
	Pd	3.60	1.09	0.01	99.0
	Rh	1.28	0.44	0.01	97.5
	Cu	1.73	< 0.01	< 0.01	68.0
	Bi	0.50	< 0.01	< 0.01	68.0
比 較 例		(500 L)	(750 L)	(870 L)	
	Pt	5.00	3.00	0.52	79.5
	Pd	0.95	0.57	0.10	79.7
	Rh	0.74	0.47	0.10	75.4
	Cu	1.64	0.30	0.02	92.4
	Bi	0.55	0.12	0.01	90.0

特許出願人：住友金属鉱山株式会社

代 理 人：弁理士 海 津 保 三

同 人：弁理士 平 山 一 幸